

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-321663

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-321663 ]

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3037486

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140059

【提出日】 平成14年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 田中 あおい

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 規央

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極の一方に燃料を供給し他方に酸化剤を供給することにより発電する燃料電池において、

前記電極の少なくとも一方の電極は、薄膜電解質と触媒と電子伝導性物質とを含み、

前記薄膜電解質は基体表面に化学結合した有機化合物分子を含み、

前記有機化合物分子は、電解質として機能するイオン伝導性官能基を含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記化学結合が、共有結合、イオン結合、配位結合、及び金属結合から選ばれる少なくとも一つの結合である請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記化学結合が、脱離反応によって形成される共有結合である請求項 1 または 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記化学結合が、前記基体表面と酸素を介して結合している請求項 1 ～ 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】 前記イオン伝導性官能基が、ホスホニル基、ホスフィニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシ基、スルホン基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第 4 級アンモニウム基、アミノ基および燐酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含む請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 6】 前記基体が、触媒粒子、電子伝導性移動粒子、または前記電極にさらに添加された無機化合物または有機化合物である請求項 1 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として水素、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、イソプロパルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、メタン、ジメキシメ

タンなどの燃料を直接使い、空気や酸素、オゾンを酸化剤とする燃料電池に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

燃料電池は、水素など水素イオン生成可能な燃料と、空気など酸素を含有する酸化剤とを、電気化学的に反応させることで、電力を発生させるものである。その構造は、まず水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質のそれぞれ両面に触媒層を形成する。次に、この触媒層の外面に、燃料ガスの通気性と電子伝導性を併せ持つ、例えば、撥水処理を施した導電性炭素粒子ペーパーで、ガス拡散層を形成する。この触媒層とガス拡散層を合わせて電極とよぶ。

【 0 0 0 3 】

次に、供給する燃料が外にリークし燃料と酸化剤とが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質を挟んで、ガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極および高分子電解質と一体化し、この一体化したものを膜／電極接合体（MEA）と呼ぶ。

【 0 0 0 4 】

燃料電池の触媒層は、一般に触媒として白金系の貴金属触媒を、触媒担持体としてカーボンブラックやグラファイトなどの導電性炭素粒子と、高分子電解質を主成分とする混合物とペースト化し、薄膜化することで形成する。

【 0 0 0 5 】

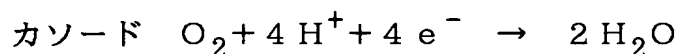
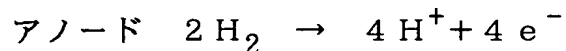
現在、高分子電解質としては、パーフルオロ炭素スルホン酸高分子の“ナフィオン（デュポン社製商品名）”が一般的に使用されている。水素イオン伝導性を持たせるためには、電解質を加湿する必要がある。

【 0 0 0 6 】

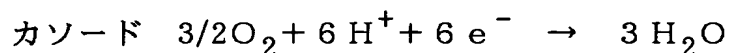
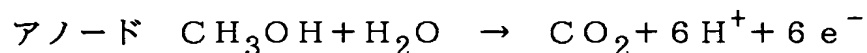
アノード側から入ってきた燃料は、電極の触媒上で水素イオンと電子になり、カソード側の触媒上で電解質を通ってきた水素イオンと電子と酸化剤とが反応し、このとき電気エネルギーを取り出すことができる。

【 0 0 0 7 】

燃料として水素を用いた場合には、各電極でそれぞれ以下の反応がおこる。



また燃料としてメタノールを用いた場合には、以下の反応がおこる。



電極内の触媒層上では、反応物・生成物の拡散、電子移動、水素イオンの移動が起こる。このため反応点である燃料、電子、水素イオンのそれぞれの移動経路となる三相界面の大きさが重要となる。

#### 【0008】

三相界面の面積が触媒の有効面積であり、この面積が大きいほど触媒の利用率が向上し、電池の性能が向上する。前記のとおり、触媒層の中に高分子電解質を入れることによって、反応面積が増大する。

#### 【0009】

これまで電極と高分子電解質とを混合分散させた層を、電極と電解質の界面に付与する試みがなされてきた。従来の技術では、高分子電解質の分散溶液と触媒の混合物とを高分子電解質膜の上に塗着し、電極とホットプレスした後触媒化合物を還元する方法や、還元後に塗着しホットプレスを行う方法が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

#### 【0010】

また、多孔質電極を成型した後、電極上に高分子電解質の溶液を散布し、この電極と高分子電解質膜とをホットプレスするものもある（例えば、特許文献3参照）。また、高分子樹脂表面に高分子電解質を被覆した粉末を電極中に混合する方法もある（例えば特許文献5参照）。また、高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法もある（例えば、特許文献6参照）。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特公昭62-61118号公報

##### 【特許文献2】

特公昭 6 2 - 6 1 1 1 9 号公報

【特許文献 3】

特公平 2 - 4 8 6 3 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 3 - 1 8 4 2 6 6 号公報

【特許文献 5】

特開平 3 - 2 9 5 1 7 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 5 - 3 6 4 1 8 号公報

【0 0 1 2】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記従来 of 触媒層は、高分子電解質を用いており、この高分子電解質は水やエタノールなどのアルコール溶液に可溶である。

【0 0 1 3】

メタノールなどのアルコールを燃料として用いた場合、アルコール：水 = 1 : 1 で反応するため、発電中に電解質がアルコール水溶液に溶出し、その結果三相界面が減少し、反応効率が悪くなるため電圧が低下する問題がある。

【0 0 1 4】

また発電時にカソードで生成する水や、水素イオン伝導のための必要な加湿水に電解質が溶出し、三相界面が減少、電圧が低下する。

【0 0 1 5】

本発明は、前記従来 of 問題を解決するため、水やアルコールに溶出しない薄膜電解質を用いることによって、触媒層中の三相界面の面積が広く、長寿命で高い電圧が得られる燃料電池を提供することを目的とする。

【0 0 1 6】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の燃料電池は、電極の一方に燃料を供給し他方に酸化剤を供給することにより発電する燃料電池において、

前記電極の少なくとも一方の電極は、薄膜電解質と触媒と電子伝導性物質とを

含み、

前記薄膜電解質は基体表面に化学結合した有機化合物分子を含み、

前記有機化合物分子は、電解質として機能するイオン伝導性官能基を含むことを特徴とする。

【0017】

前記化学結合は、共有結合、イオン結合、配位結合、及び金属結合から選ばれる少なくとも一つの結合であることが好ましい。とくに、脱離反応によって形成される共有結合であることが好ましい。

【0018】

前記化学結合は、前記基体表面と酸素を介して結合していることが好ましい。

【0019】

前記イオン伝導性官能基は、ホスホニル基、ホスフィニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシ基、スルホン基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基およびリン酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含むことが好ましい。

【0020】

また、前記基体は、触媒粒子、電子伝導性移動粒子、または前記電極にさらに添加された無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明は、燃料電池に関するものであり、本発明の燃料電池は、その触媒層の少なくとも一方に、薄膜電解質と触媒と電子伝導性物質とを有する。前記薄膜電解質は、基体表面に化学結合した有機化合物分子を含み、前記有機化合物分子には、イオン伝導性官能基を含み、前記イオン伝導性官能基は電解質として機能する。前記化学結合は、共有結合、イオン結合、配位結合、金属結合のいずれかであることが好ましい。とくに、脱離反応によって形成される共有結合が化学的にも物理的にも最も安定であり、好ましい。ここで脱離反応とは、脱ハロゲン化水素反応、脱アルコール（ただし、アルコールの炭素数は1～3）反応などをいう。



【 0 0 2 2 】

前記イオン伝導性官能基は、ホスホニル基、ホスフィニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシル基、スルホン基、メルカプト基、エーテル結合基、水酸基、第4級アンモニウム基、アミノ基およびリン酸基から選ばれる少なくとも一つの官能基で、かつイオンを含むことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

前記化学結合は、前記基体表面と酸素を介して結合していることが好ましい。酸素以外の例としては、窒素を介して結合していてもよい。前記脱離反応は、有機化合物の分子末端の例えばクロロ基またはアルコキシル基と、基体表面の例えば水酸基（ $-OH$ ）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、イミノ基（ $>NH$ ）等の活性水素との間で起こるからである。

【 0 0 2 4 】

前記基体は、触媒粒子、電子伝導性移動粒子、または前記電極にさらに添加された無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の燃料電池の薄膜電解質と触媒は、電子伝導性物質の上に存在してもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明の燃料電池の薄膜電解質は、触媒上に存在し、この触媒は電子伝導性物質の上に存在してもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明の燃料電池の薄膜電解質は、電子伝導性を有さない基材上に存在してもよい。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明する。

【 0 0 2 9 】

（実施例 1）

まず触媒担持カーボンのカーボン表面水酸基処理を行った。平均一次粒子径30

nmの“ケッチェンブラック E C”（オランダ国、AKZO Chemie社製商品名）に、平均粒径約3nmの白金粒子を50重量%担持したものの5gを100ccフラスコに量りとり、発煙硫酸50ccとともに、窒素中で温度55℃から60℃に加熱し、3日間攪拌した。これを0℃に保持した無水エーテル中に滴下し、固体を得た。これを蒸留水50ccと窒素中で10時間攪拌し、ろ過によって得られた固体を真空乾燥した。得られた個体はカソード側電極に用いる。

## 【0030】

また平均一次粒子径30nmの“ケッチェンブラック E C”（オランダ国、AKZO Chemie社製商品名）に、平均粒径約3nmの白金粒子とルテニウム粒子をそれぞれ25%ずつ担持したものを用意し、前記と同じ操作にてカーボンの表面水酸基処理を行った。これをアノード側電極に用いる。

## 【0031】

それぞれ表面処理を行った触媒担持カーボンのそれぞれ表面に、薄膜電解質を作製し、これを薄膜化することによって触媒層とした。

## 【0032】

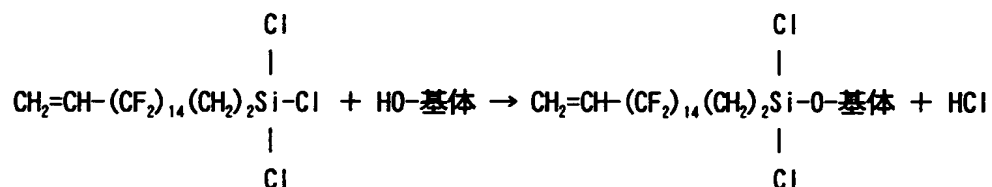
薄膜電解質の作製方法は以下に示す通りである。

## 【0033】

反応原料である末端にビニル基と中央部分にフロロカーボンチェーンを含むトリクロロシラン化合物： $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{14}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を、非水溶媒であるノルマルヘキサデカンとクロロホルムが4：1の混合溶媒に1重量%溶解し、この溶液に表面活性処理をした触媒担持カーボンを2時間浸漬した。触媒担持カーボン上の水酸基（-OH）と前記クロロシラン化合物のクロロ基（-Cl）との間で脱塩化水素反応が起こり、カーボン上に下記化学式1に示すように酸素を介してトリクロロシラン化合物の単分子が結合した。

## 【0034】

【化 1】

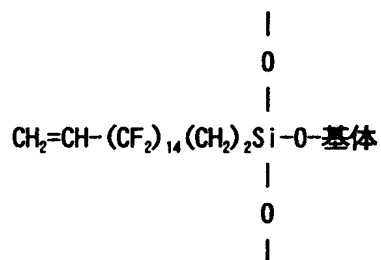


【 0 0 3 5】

この粒子を非水溶媒であるクロロホルムで洗浄し、未反応物を除去後、空気中の水分と反応させると、酸素を介して単分子同士が結合し、下記化学式 2 に示すトリクロロシラン化合物由来の分子薄膜が形成した。

【 0 0 3 6】

【化 2】

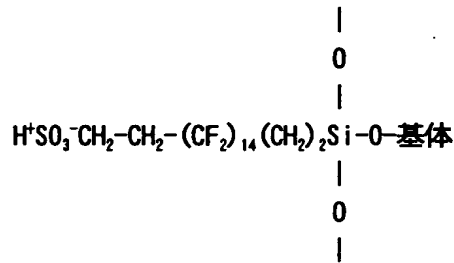


【 0 0 3 7】

次に、表面に薄膜が形成された触媒担持カーボンを、発煙硫酸と反応させることで、分子末端の不飽和結合（ビニル結合）部分がスルホン化され、下記化学式 3 に示す分子薄膜を形成した。この分子薄膜の分子量は約 9 1 2 であり、分子長 2.8nm であった。ここで  $\text{SO}_3^-$  基はイオン伝導性を有する基であり、本実施形態では分子薄膜の表面に一様に形成されていた。

【 0 0 3 8】

【化 3】



【0 0 3 9】

この表面修飾触媒担持カーボンを、水と混合しペーストを作製し、これを薄膜電解質を用いた電解質に塗布し、その後、集電体である撥水处理をした導電性炭素粒子ペーパーで挟み込み、ホットプレスすることによって膜・電極接合体（MEA）を作製した。図 1 はMEAの構成を示す図であり、11は薄膜電解質、12は触媒層である。

【0 0 4 0】

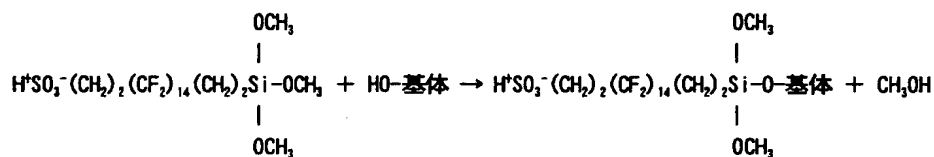
本実施例で用いた電解質部は、薄膜電解質を用いたもので、その作製法は以下に示すとおりである。

【0 0 4 1】

厚みが100 $\mu\text{m}$ 、かつナノメートルサイズの孔を持つ無機多孔体であるポーラスセラミックスの孔内に、トリアルコキシシラン化合物である $\text{H}^+\text{SO}_3^-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_{14}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を圧入した。セラミックス表面の水酸基（-OH）とアルコキシ基（この場合はメトキシ基：-OCH<sub>3</sub>）との間で脱メタノール反応することで、下記化学式4に示すようにセラミックス上にトリアルコキシシラン化合物が結合した。

【0 0 4 2】

【化 4】

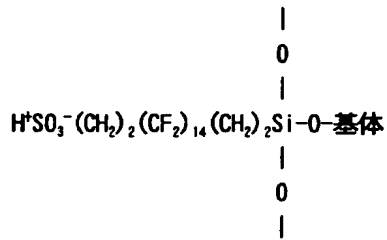


【0 0 4 3】

この単分子同士が脱メタノール反応で結合することによって、下記化学式5に示すように孔内に薄膜電解質が形成した。

【 0 0 4 4 】

【 化 5 】



【 0 0 4 5 】

本実施の形態では、スルホン酸基を末端に有する分子膜を示したが、イオン伝導性をもたらす官能基であれば、スルホン酸基だけでなく、ホスホニル基、ホスフィニル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホン酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エーテル結合基、水酸基、4級アンモニウム基、アミノ基、エステル基なども適用可能である。また、本実施例では分子末端にスルホン酸基を1つ持つ分子構造を示したが、イオン伝導性が低下しなければ複数のスルホン酸基を有する分子構造でも構わない。

【 0 0 4 6 】

また本実施例では、触媒層は白金担持カーボン、あるいは白金ルテニウム担持カーボン、薄膜電解質から構成されるが、触媒として白金、白金ルテニウム以外の貴金属触媒、合金触媒、酸化物触媒、あるいはこれらの複合触媒なども適用可能である。また触媒層にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、カーボンブラック、活性炭などの結着剤や、ショウノウ、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ などの造孔剤、また界面活性剤などその他添加剤が含まれていても構わない。

【 0 0 4 7 】

(実施例2)

平均一次粒子径が30nmの“ケッチェンブラックEC”(オランダ国、AKZO Chemie社製商品名)に、平均粒径3nmの白金が50重量%担持されたものをカソード触媒に、平均粒径3nmの白金とルテニウムをそれぞれ25重量%ずつ担持し

たものをアノード触媒とした。

【 0 0 4 8 】

この触媒担持カーボンと、PTFEのディスパージョン、水を混合、ろ過後にローラープレスによってシート化した。これに粒径80nmのシリカゾルを塗布し、乾燥させた。これをアルゴン雰囲気下にて500℃で焼成した。

【 0 0 4 9 】

焼成後シリカゾルを塗布した面にトリアルコキシシラン化合物である $\text{H}^+\text{SO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CF}_2)_{14}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を圧入した。シリカゾル表面の水酸基(-OH)とアルコキシ基(この場合はメトキシ基:-OCH<sub>3</sub>)との間で脱メタノール反応することで、セラミクス上にトリアルコキシシラン化合物が結合し、この単分子同士が結合することによって孔内に薄膜電解質が形成した。

【 0 0 5 0 】

トリアルコキシシランは、シリカゾル部分だけでなく固形化させた触媒部分にも充填されており、触媒層と電解質部を一度に作成した。この触媒層の外側にそれぞれ撥水处理済み導電性炭素粒子ペーパーをつけ、ホットプレスにより一体化した。

【 0 0 5 1 】

(実施例 3)

微粒子化した白金黒(酸化物)、白金ルテニウム黒(酸化物)に、実施例 1 記載のトリクロロシラン化合物を、実施例 1 記載の方法で結合し、スルホン化させ、薄膜電解質を作成した。白金黒、白金ルテニウム黒中の酸化物表面の水酸基(-OH)と、トリクロロシラン化合物のクロロ基(-Cl)が反応して分子薄膜が形成された。すなわち、酸化物表面には多くの水酸基(-OH)が存在するので、クロロ基(-Cl)が密度高く反応する。次に、スルホン化することによって薄膜電解質を作成した。白金黒を用いたものをカソード側に、白金ルテニウム黒を用いたものをアノード側の触媒とした。

【 0 0 5 2 】

この表面修飾触媒と、カーボンブラック(アセチレンブラック)を混合し、これをプレスすることによって触媒層を作製した。

【 0 0 5 3 】

実施例 1 記載の薄膜電解質による電解質部の両面にそれぞれ、アノード側、カソード側の触媒層を重ね合わせ、さらにプレスすることによって一体化した。

【 0 0 5 4 】

(実施例 4)

直径 1 0 0 nm (誤差 ± 1 5 nm) のシリカ粒子の表面に、実施例 1 記載のトリクロロシラン化合物を、実施例 1 記載の方法で結合、スルホン化させ、薄膜電解質を作製した。これと、平均一次粒子径 30 nm の“ケッチェンブラック EC” (オランダ国、AKZO Chemie 社製商品名) に平均粒径約 3 nm の白金粒子を 50 重量% 担持したもの、もしくは、平均粒径約 3 nm の白金粒子とルテニウム粒子をそれぞれ 25 % ずつ担持したものを混合し、プレスし、それぞれカソード触媒層、アノード触媒層とした。

【 0 0 5 5 】

別途作製した実施例 1 記載の薄膜電解質に、熱重合性の有機化合物、たとえば 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを塗布し、塗布面に前記触媒層を、塗布していない面に撥水処理済み導電性炭素粒子ペーパーをつけ、ホットプレスにより一体化した。

【 0 0 5 6 】

薄膜電解質の基体として、本実施例ではシリカ球を用いたが、これ以外にもアルミナ、ゼオライト、無機酸化物、金属酸化物などの無機材料や、フラレノールなどの炭素材料の表面に活性水素を有するか付与したもの、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどの表面に活性水素を有するかまたは付与した樹脂材料や、これらの複合材料も有効である。

【 0 0 5 7 】

(実施例 5)

実施例 1 から 4 に示す電極部を用いた燃料電池を例に説明する。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 から 4 で得られた MEA をそれぞれ、MEA 1、MEA 2、MEA 3、MEA 4 とす

る。また比較例として、電極内の電解質にナフィオンに代表される高分子電解質を用いたMEAをMEA 5とする。

## 【 0 0 5 9 】

MEA 1 からMEA 4 の作製法については、実施例 1 から 4 に示す通りである。またMEA 5 は以下のように作製した。

## 【 0 0 6 0 】

触媒層は、ケッチェンブラックECに白金、あるいは白金ルテニウムを担持したものをを用いた。平均一次粒子径が 3 0 nm の“ケッチェンブラック E C”（オランダ国、AKZO Chemie社製商品名）に、平均粒径 3 nm の白金が 5 0 重量%担持されたものをカソード触媒に、平均粒径 3 nm の白金とルテニウムをそれぞれ 2 5 重量%ずつ担持したものをアノード触媒とした。

## 【 0 0 6 1 】

この触媒担持粒子と、高分子電解質とを混合し、触媒ペーストを作製した。このとき触媒担持粒子中のカーボン重量と高分子電解質の重量は、1 : 1とした。高分子電解質は、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子である旭硝子社製商品名“フレミオン”のエタノール・イソプロパノール混合溶液を用いた。

## 【 0 0 6 2 】

つぎに実施例 1 記載の薄膜電解質をポラスセラミックスの細孔に充填して作製した電解質に、上記の触媒ペーストを印刷した。アノード側のガス拡散層とカソード側のガス拡散層とを、電解質を中心として重ね合わせ、ホットプレス法で接合することで、MEAを作製した。ガス拡散層は導電性炭素粒子ペーパー（東レ社製：TGPH060H）を用いた。

## 【 0 0 6 3 】

MEA 1 からMEA 5 の電極面積は 5 c m × 5 c m（縦×横）とした。

## 【 0 0 6 4 】

以上のようにして作製したMEA 1 からMEA 5 は、電極の外周部にシリコーンゴム製のガスケット板（厚み 1 5 0 μ m）を接合し、冷却水、燃料および酸化剤流通用のマニホールド穴を形成した。ガスケット外寸は 8 c m × 8 c m（縦×横）であり、単セルの外寸と同じである。



## 【 0 0 6 5 】

つぎに外寸が 8 c m × 8 c m (縦×横)、厚み 1 3 m m、燃料、酸化剤、冷却水流路が 5 m m の樹脂含浸黒鉛板から構成したセパレータを準備し、セパレータ 2 枚を用い、ガスケット板を接合した MEA の一方の面に酸化剤流路が形成されたセパレータを、裏面に燃料流路が形成されたセパレータを重ね合わせ、燃料電池単電池とした (図 2)。図 2 において、2 1 は電極電解質膜接合体 (M E A)、2 2 はガスケット板、2 3, 2 4, 2 5 はマニホールド穴、2 6 はセパレータである。

## 【 0 0 6 6 】

セパレータ 2 6 への燃料や冷却水の供給は、マニホールド穴 2 3, 2 4, 2 5 を通り各電池に送り込まれ、セパレータ 2 6 上にある流路を通り M E A まで供給される。

## 【 0 0 6 7 】

図 3 は、図 2 で得られた単電池を積層し、直列結合したときの断面図である。単電池 3 1, 3 2 を 2 セル積層した後、冷却水路溝 4 3, 4 4 を形成したセパレータ 3 3, 3 4 でこの 2 セル積層電池 3 1, 3 2 を挟みこみ、単電池 3 5, 3 6 を接続し、このパターンを繰り返して 8 セル積層の電池スタックを積層した。すなわち、セパレータ 3 3, 3 4 を隔てて、隣り合う電池と直列接続された。

## 【 0 0 6 8 】

このとき電池スタックの両端部には、表面を金メッキ加工したステンレス製の集電板と、電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧は  $15 \text{ kg f / cm}^2$  とした。なお、図 3 において、3 7 ~ 4 0 は M E A、4 1 はメタノール供給口、4 2 は空気供給口である。

## 【 0 0 6 9 】

以上の方法でそれぞれのスタックを積層し、スタック 1 からスタック 5 とする。作製したスタック 1 から 5 について、燃料をメタノール水溶液として発電させた。各スタックに温度  $60^\circ\text{C}$  の 2 モル / L メタノール水溶液を 2 c c / 分で供給し、電池温度を  $60^\circ\text{C}$ 、空気利用率 3 0 % の条件で、空気を  $60^\circ\text{C}$  のバブラーにて加湿して測定した。空気側出口は 2 atm 加圧した。

【 0 0 7 0 】

OCV、200mA/cm、500mA/cm<sup>2</sup>における電圧はそれぞれ表 1 のとおりであった。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	OCV	200mA/cm <sup>2</sup>	500mA/cm <sup>2</sup>
スタック 1	8 0 2	5 2 2	3 8 8
スタック 2	7 9 8	5 1 2	3 7 8
スタック 3	7 8 2	5 0 1	3 6 7
スタック 4	7 8 4	5 0 5	3 7 0
スタック 5	7 5 2	4 2 6	1 5 4

(単位 : mV)

【 0 0 7 2 】

また高濃度メタノール水溶液である10モル/Lのメタノール水溶液を用いた場合でも、OCV、200mA/cm<sup>2</sup>での電圧は表 2 の通りであった。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	OCV	200mA/cm <sup>2</sup>
スタック 1	4 0 1	2 1 6
スタック 2	3 9 8	2 1 2
スタック 3	3 9 2	2 0 9
スタック 4	3 9 6	2 0 4
スタック 5	2 8 7	8 9

(単位 : mV)

【 0 0 7 4 】

高濃度のメタノール溶液を用いても、高分子電解質単分子膜は溶出が少なく、触媒、燃料、水素イオン伝導体からなる有効反応面積は大きくなり、電圧が向上した。

【 0 0 7 5 】

なお本実施例において、燃料の一例としてメタノールを用いたが、水素、エタノール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン、メタン、ジメトキシメタンなどの炭化水素系燃料およ

びその混合物を用いても同様の結果が得られた。また液体燃料はあらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

【 0 0 7 6 】

さらに本実施例のガス拡散層の構成は、実施例に示した導電性炭素粒子ペーパーに限定されるものではなく、他の導電性炭素粒子ブラックや導電性炭素粒子クロス、金属メッシュを用いた場合にも効果があった。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

本発明により、電極の少なくとも一方は薄膜電解質と触媒と電子伝導性物質とを有することによって、電極部触媒層中の電解質の溶出、またこれに伴う電圧の低下を減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 における燃料電池の電極電解質膜接合体（MEA）の概略平面図。

【図 2】本発明の実施例 5 における燃料電池の単電池の構成を示す斜視図。

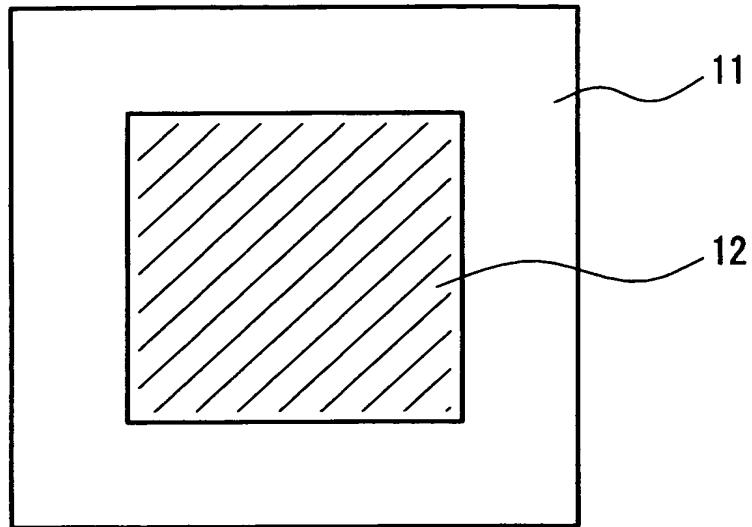
【図 3】本発明の実施例 5 における燃料電池の単電池を積層したスタックの構成を示す断面図。

【符号の説明】

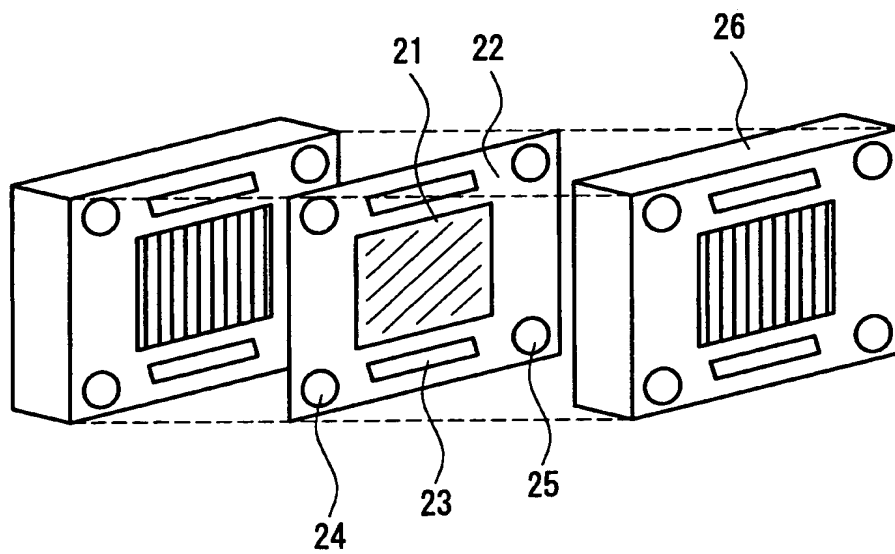
- 1 1 薄膜電解質
- 1 2 触媒層
- 2 1, 3 7, 3 8, 3 9, 4 0 電極電解質膜接合体（MEA）
- 2 2 ガスケット板
- 2 3, 2 4, 2 5 マニホールド穴
- 2 6, 3 3, 3 4 セパレータ
- 3 1, 3 2, 3 5, 3 6 単電池
- 4 1 メタノール供給口
- 4 2 空気供給口
- 4 3, 4 4 冷却水路溝

【書類名】 図面

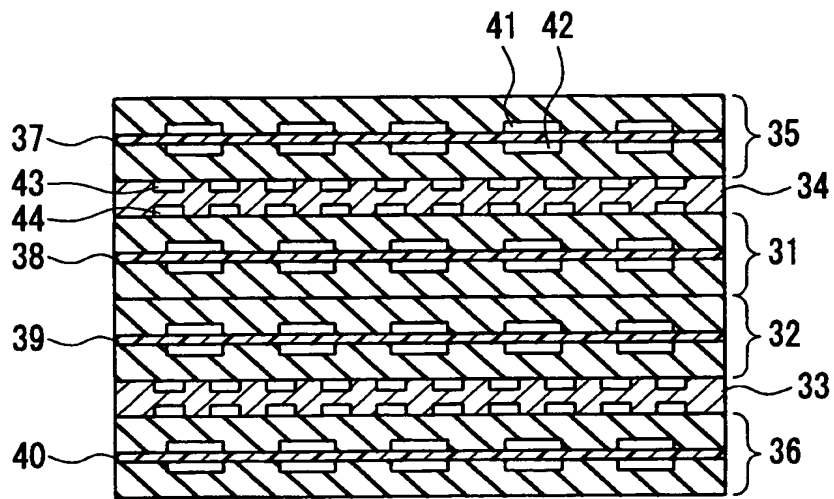
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルコールや水に溶出しない薄膜電解質を用いることにより、触媒層中の三相界面の面積が広く、長寿命で高い電圧が得られる燃料電池を提供する。

【解決手段】 電極(37)の一方(41)にメタノール等の燃料を供給し他方(42)に空気等の酸化剤を供給することにより発電する燃料電池において、電極(37)の少なくとも一方の電極は、薄膜電解質と触媒と電子伝導性物質とを含み、前記薄膜電解質は基体表面に化学結合した有機化合物分子を含み、前記有機化合物分子は、電解質として機能するイオン伝導性官能基を含む。前記化学結合は、共有結合、イオン結合、配位結合、及び金属結合から選ばれる少なくとも一つの結合が好ましい。前記イオン伝導性官能基はホスホニル基等が好ましい

【図面】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社